

PCT/CZ03/00059
27.10.03

ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLUVÉHO VLASTNICTVÍ

REC'D 01 DEC 2003

WIPO PCT

potvrzuje, že
ÚSTAV MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE AV ČR, Praha, CZ

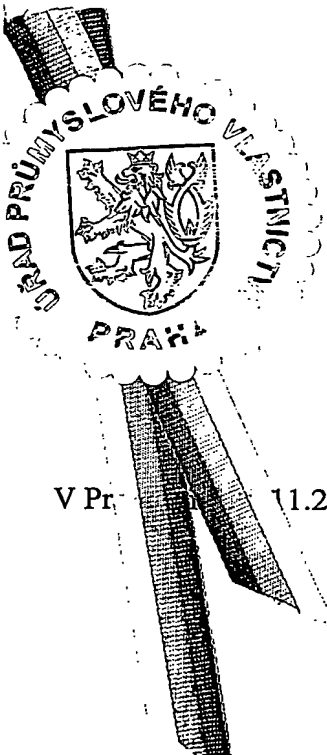
podal(i) dne 30.10.2002

příhlášku vynálezu značky spisu PV 2002 - 3589

a že připojený popis a 0 výkres(y) se shodují úplně
s původně podanými přílohami této přihlášky.

BEST AVAILABLE COPY

Handwritten signature
Za předsedu: Ing. Schneiderová Eva



V Pr 11.2.2003



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Způsob recyklace směsí odpadních plastů na termoplastický houževnatý materiál

Oblast techniky

Vynález se týká recyklace směsí odpadních plastů na termoplastický houževnatý materiál

Stav techniky

Největší překážkou pro dosažení aplikačně využitelných vlastností směsného plastového recyklátu je nemísitelnost jeho složek. Nemísitelnost jednotlivých polymerů je podmíněna termodynamicky. Sama o sobě by nemísitelnost různých polymerů nebyla na překážku přípravě materiálu s prakticky využitelnými vlastnostmi, pokud by ovšem byla splněna podmínka jejich vzájemné kompatibility (kompatibilitou se obecně rozumí schopnost nemísitelných polymerů vytvořit takovou nadmolekulární strukturu výsledné směsi, která umožňuje dosažení materiálových vlastností blízkých, nebo i lepších vlastnostem samotných polymerních složek směsi). Vzájemná kompatibilita většiny termoplastů je však velmi nízká. Ze vzájemné nemísitelnosti a nízké mezifázové adheze pak vyplývají silné separační tendence složek směsí. Všechny materiálové vlastnosti závislé na přenosu napětí (pevnost v tahu, tažnost, houževnatost) zůstávají v případě takových směsí hluboko pod úrovní odpovídající pravidlu aditivity. Takto charakterizované materiály jsou prakticky téměř nevyužitelné.

Separační tendence složek směsí vzájemně nemísitelných polymerů je možné účinně potlačit jejich kompatibilizací. V tomto směru se jako účinné kompatibilizátory směsí polyolefinů osvědčily statistické i blokové ethylen-propylenové kopolymery (například podle německého patentu DE 28 49 114, amerických patentů US 4,319,005 nebo US 4,567,847), pro kompatibilizaci směsí polyolefinů s polystyrenem jsou vhodné blokové kopolymery styren-butadien nebo styren-hydrogenovaný butadien, nebo jejich směsi s ethylen-propylenovými kopolymery (např. podle české přihlášky vynálezu PV 2000-525). Kromě těchto aditivních kompatibilizátorů byly též úspěšně testovány i reaktivní systémy založené na iniciovaných radikálových reakcích polyolefinických složek směsí (např. podle českých patentů CZ 284819 a CZ 284862).

Největším zdrojem plastového odpadu jsou použité plastové obaly a multimateriálové výrobky krátké a střední životnosti z domácností a drobných živností. Tato směs odpadních plastů se skládá z přibližně 65% polyolefinů (nízkohustotní a vysokohustotní polyethylen, polypropylen), 11% polystyrenových plastů, 13% polyesterových plastů (hlavně

polyethylentereftalátu) a malých podílů polyvinylchloridových plastů a polyamidů. Odpadní plasty pocházející z komunálního sběru jsou obvykle netříděné nebo jsou z nich, obvykle nedokonale, odstraněny pouze polyethylentereftalátové lahve. Polymerní složky této směsi jsou do různého stupně znehodnoceny tepelnou a povětrnostní degradací a směs navíc obsahuje další znečišťující příměsi nejrozličnějšího původu. Pevnostní charakteristiky směsi termoplastů poškozených degradací jsou pak ještě horší, než v případě směsi plastů degradačně nepoškozených. Třídění a čištění těchto směsí je po technické stránce poměrně složitý a energeticky náročný proces. Pro zpracování směsného plastového odpadu se často využívá pro tento účel zvlášť vyvinuté technologie založené na míchání směsi plastů v tavenině v extruderu a bezprostředním vytlačováním taveniny do formy. Výhodou tohoto způsobu zpracování odpadních směsí je, že lze poměrně snadno získat i výrobky o poměrně velkém objemu. Nevýhodou jsou však nepříliš dobré mechanické vlastnosti finálního recyklátu, který tak může v aplikacích konkurovat pouze levným druhům dřeva nebo betonu. Tento způsob recyklace je vhodný pro výrobu masivních výrobků s nízkými estetickými a pevnostními nároky. Ekonomická bilance tohoto způsobu recyklace směsí odpadních plastů není příliš vysoká a obvykle se pohybuje těsně nad hranicí rentability.

Při studiu struktury a vlastností směsí termoplastů bylo překvapivě zjištěno, že přidavek ethylen-propylenového kopolymeru, nebo blokového styren-butadienového kopolymeru v kombinaci se sekundárními aromatickými aminy vede po následném zpracování směsi mícháním v tavenině k podstatnému zvýšení houževnatosti výsledného materiálu. Dále bylo zjištěno, že přidavek ethylen-propylenového kopolymeru, nebo blokového styren-butadienového kopolymeru v kombinaci se sekundárním aromatickým aminem do směsi degradačně poškozených plastů obsahující polyolefiny a styrenové plasty vykazuje synergický kompatibilizační účinek, tj. houževnatost výsledného materiálu je podstatně vyšší, než houževnatost stejné směsi degradačně poškozených plastů kompatibilizované přidavkem samotného ethylen-propylenového kopolymeru, nebo samotného blokového styren-butadienového kopolymeru, nebo kombinací ethylen-propylenového kopolymeru a styren-butadienového kopolymeru. Kompatibilizační účinnost způsobu podle vynálezu je výrazně vyšší u směsi degradačně poškozených odpadních plastů obsahující polyolefiny a styrenové plasty, kde doposud užívané kompatibilizační postupy prakticky selhávají.

Recyklát směsí odpadních plastů kompatibilizované způsobem podle vynálezu pak může vykazovat vysokou houževnatost při udržení vyváženého komplexu ostatních užitečných vlastností.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je způsob recyklace směsí odpadních plastů obsahujících minimálně 30% hmotnostních polyolefinů na termoplastický houževnatý materiál vyznačený tím, že polymerní složky směsí odpadních plastů jsou kompatibilizovány přídavkem 2% až 15% hmotnostních ethylen-propylenového kopolymeru (i), nebo blokového styren-butadienového kopolymeru (ii), nebo kombinace ethylen-propylenového kopolymeru (i) a styren-butadienového kopolymeru (ii) v libovolném hmotnostním poměru a 0,1% až 2,5% hmotnostních (iii) sekundárního aromatického aminu a následným zpracováním směsi v tavenině.

Dalším význakem způsobu podle předmětného vynálezu je, že ethylen-propylenovým kopolymerem (i) je kopolymer o střední molární hmotnost $M_w = 40000 \text{ g/mol}$ až $M_w = 800000 \text{ g/mol}$, který obsahuje nejméně 15% a nejvýše 60% propylenu, blokovým styren-butadienovým kopolymerem (ii) je kopolymer o střední molární hmotnosti $M_w = 40000 \text{ g/mol}$ až $M_w = 300000 \text{ g/mol}$ obsahujícího nejméně 15% a nejvýše 60% styrenu o střední molární hmotnosti polystyrénových bloků nejméně $M_w = 6000 \text{ g/mol}$ a nejvýše $M_w = 60000 \text{ g/mol}$ a sekundární aromatický amin (iii) je vybrán ze skupiny skládající se z N,N'-diaryl-1,4 fenyldiaminu, N-alkyl-N'-aryl-1,4 fenyldiamin a reakčního produktu difenylaminu a dimethylketonu.

Výhody způsobu kompatibilizace směsí odpadních plastů podle vynálezu jsou objasněny na následujících příkladech.

Význam použitých zkratk a symbolů:

LDPE = nízkohustotní polyethylen

HDPE = vysokohustotní polyethylen

PP = polypropylen

PS = polystyren

HIPS = houževnatý polystyren (kopolymer styren-butadien)

PET = polyethylentereftalát

EPDM = kopolymer ethylen-propylen

SBS = blokový kopolymer styren-butadien-styren

DFA = difenylamin

Aminox = reakční produkt difenylaminu a dimethylketonu (směs aromatických sekundárních aminů)

UOP588 = N-1,3-dimethylbutyl -N'-fenyl-1,4-fenylendiamin

Dusantox = směs dvou sekundárních aromatických aminů sestávající z 60% (hmotn.) N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-1,4-fenylendiaminu a 40% (hmotn.) N-[4-(α,α' -dimethylbenzyl)fenyl]-N'-(1,3-dimethylbutyl)-1,4-fenylendiaminu

α_e = houževnatost v tahu rázem

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Kompatibilizační postup byl aplikován na vzorek směsného polymerního odpadu zpracovávaného v Transformu Bohdaneč (Trans V) o složení (určeném extrakcí a z měření DSC): nízkohustotní polyethylen (LDPE) 22,8%, vysokohustotní polyethylen (HDPE) 26,5%, isotaktický polypropylen (PP) 30,4%, polystyren (PS) 18,0% a polyethyltereftalát (PET) 2,3%. Jako složky kompatibilizačního systému jsme použili EPDM elastomer Buna AP 437 a styren-butadien-styrenový blokový kopolymer (SBS) Europrene SOL T 168. Vyzkoušeli jsme následující sekundární aromatické aminy: reakční produkt difenylaminu a dimethylketonu (Aminox), N-1,3-dimethylbutyl -N'-fenyl-1,4-fenylendiamin (UOP588) a difenylamin (DFA). Směsi byly míchány v komoře plastometru Brabender při 240°C a rychlosti otáčení hnětáků 90 min⁻¹ po dobu 8 min. Kompatibilizační účinnost jsme charakterizovali pomocí hodnot houževnatosti v tahu rázem (α_e) při 23 °C, určené na přístroji Zwick podle normy DIN 53448. Tělíska byla připravena z destiček lisovaných na stolním lisu Fontijne. Hodnoty α_e v závislosti na složení kompatibilizačního systému jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1 Závislost houževnatosti směsného plastového odpadu Trans V na složení kompatibilizačního systému

Směs		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Trans V	(%)	100	95	95	95	95	95	95	95
EPDM	(%)	-	1	1	1	1	2,5	2,5	2,5
SBS	(%)	-	4	4	4	4	2,5	2,5	2,5
UOP588	(dsk)	-	-	0,5	-	-	0,5	-	-
DFA	(dsk)	-	-	-	0,5	-	-	0,5	-
Aminox	(dsk)	-	-	-	-	0,5	-	-	0,5
α_e	(kJ/m ²)	23,9	65,3	93,7	102,3	125	150	72,4	75,1

Z tabulky 1 jasně vyplývá, že kompatibilizované směsi mají několikanásobně vyšší houževnatost a že mezi směsí EPDM/SBS a sekundárními aromatickými aminy existuje výrazná synergie.

Příklad 2

V tabulce 2 jsou uvedeny výsledky měření houževnatosti v tahu rázem pro modelové směsi tepelně stárnutého (1 hod v lisu při 200 °C) nízkohustotního polyethylenu Bralen RA 2-19 (sLDPE) s panenským vzorkem homopolymeru polystyrenu Krasten 171 (PS) a vzorkem PET z recyklovaných lahví (rPET). Složky kompatibilizačního systému EPDM a SBS a podmínky míchání směsí a přípravy vzorků jsou stejné jako v příkladě 1, na rozdíl od předchozího příkladu však byla použita směs dvou sekundárních aromatických aminů, sestávající z 60% (hmotn.) N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-1,4-fenylendiaminu a 40% (hmotn.) N-[4-(α,α' -dimethylbenzyl)fenyl]-N'-(1,3-dimethylbutyl)-1,4-fenylendiaminu (Dusantox). V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky analogické studie ve které je homopolymer Krasten 171 nahrazen houževnatým polystyrenem Krasten 562 (HIPS).

Tabulka 2 Závislost houževnatosti modelových směsí sLDPE/PS a sLDPE/PS/rPET na složení kompatibilizačního systému

Směs		K1	K2	K3	K4	K5	K6
sLDPE	(%)	70	66,5	63	66,5	66,5	70
PS	(%)	30	28,5	27	28,5	28,5	30
rPET	(%)	-	5	5	-	5	-
EPDM	(%)	-	-	2,5	2,5	-	-
SBS	(%)	-	-	2,5	2,5	-	-
Dusantox	(dsk)	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5
α_e	(kJ/m ²)	9,9	10,1	75,2	84,0	12,6	15,2

Tabulka 3 Závislost houževnatosti modelových směsí sLDPE/HIPS a sLDPE/HIPS/rPET na složení kompatibilizačního systému

Směs		E1	E2	E3	E4	E5	E6
sLDPE	(%)	70	66,5	63	66,5	63	66,5
HIPS	(%)	30	28,5	27	28,5	27	28,5
rPET	(%)	-	5	5	-	5	-
EPDM	(%)	-	-	2,5	2,5	2,5	2,5
SBS	(%)	-	-	2,5	2,5	2,5	2,5
Dusantox	(dsk)	-	-	-	-	0,5	0,5
α_e	(kJ/m ²)	28,0	15,3	52,0	50,0	97,0	145,0

Z tabulek 2 a 3 vyplývá, přidavek malého množství směsi ethylen-propylenového elastomeru s blokovým styren-butadienovým blokovým kopolymerem a substituovaným 1,4-fenylendiaminem (Dusantox) několikanásobně zvyšuje houževnatost směsí stárnutého nízkohustotního polyethylenu s polystyrenem s přidavkem i bez přidavku polyethylentereftalátu. Z tabulek vyplývá zřejmá synergie mezi působením směsi kopolymerů a derivátem 1,4-fenylendiaminu.

Příklad 3

V tabulce 4 jsou uvedeny hodnoty houževnatosti v tahu rázem vzorků směsí připravených při provozním pokusu v Transformu Stod. Směsi byly připraveny vytlačováním na jednošnekovém extrudru Transformu Stod při základním nastavení technologických podmínek na výrobu palet a kabelových žlabů. Základní surovinou byla výrobní směs „Standard“ (Trans S), složkami kompatibilizačního systému byly ethylen-propylenový elastomer Exxelor X1 703F1 (EPM), styren-butadien-styrenový blokový kopolymer Vector 4461 (SBS) a směs 60% (hmotn.) N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-1,4-fenylendiaminu a 40% (hmotn.) N-[4-(α,α' -dimethylbenzyl)fenyl]-N'-(1,3-dimethylbutyl)-1,4-fenylendiaminu (Dusantox). Vzorky pro měření houževnatosti v tahu rázem (α_e) jsme připravovali z materiálu odebraného z kabelových žlabů. Materiál byl míchán v komoře plastometru Brabender

W50EHT při 190 °C a otáčkách hnětáků 60 min⁻¹ po dobu 8 min a lisován na desky na laboratorním lisu Fontijne při 200 °C po dobu 4 min. Měření α_e probíhalo postupem popsaným v příkladě 1.

Tabulka 4 Vliv kompatibilizace na houževnatost směsí připravených při provozním pokusu.

Směs		1	2	3	4
Trans S	(%)	100	95	97,5	100
EPM	(%)	-	1	0,5	-
SBS	(%)	-	4	2	-
Dusantox	(dsk)	-	0,2	0,2	0,2
α_e	kJ/m ²)	4,3	11,1	9,2	6,3

Příklad 4

V tabulce 5 jsou uvedeny výsledky studia závislosti houževnatosti kompatibilizovaných směsných odpadů plastů na typu ethylen-propylenového elastomeru a styren-butadienového blokového kopolymeru. Jako výchozí surovina byla použita výrobní směs z Transformu Stod (Trans VS). Použili jsme ethylen-propylenové elastomery Buna AP 337 (EP1), Dutral Co 034 (EP2) a Dutral Co 038 (EP3) a styren-butadienové blokové kopolymery Europrene SOL T 168 (SB1), Vector 6241 (SB2) a Europrene SOL T 6414 (SB3) v kombinaci se směsí 60% (hmotn.) N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-1,4-fenylendiaminu a 40% (hmotn.) N-[4-(α,α' -dimethylbenzyl)fenyl]-N'-(1,3-dimethylbutyl)-1,4-fenylendiaminu (Dusantox). Směsi odpadních plastů s kompatibilizačním systémem byly míchány v komoře plastometru Brabender W50EHT při 240 °C a rychlosti otáčení hnětáků 90 min⁻¹ po dobu 5 min. Vzorky pro měření houževnatosti v tahu rázem byly připravovány lisováním při 250 °C po 10 s v laboratorním lisu. Houževnatost v tahu rázem (α_e) byla měřena způsobem popsaným v příkladě 1.

Tabulka 5 Závislost houževnatosti směsných plastových odpadů na složení kompatibilizačního systému.

Směs		I	II	III	IV	V	VI
Trans VS	(%)	100	100	95	95	95	95
SB1	(%)	-	-	-	-	-	2,5
SB2	(%)	-	-	2,5	2,5	-	-
SB3	(%)	-	-	-	-	2,5	-
EP1	(%)	-	-	-	-	-	2,5
EP2	(%)	-	-	2,5	-	-	-
EP3	(%)	-	-	-	2,5	2,5	-
Dusantox	(dsk)	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
α_s	(kJ/m ²)	9,2	13,1	20,2	16,3	15,0	25,0

Z tabulky 5 vyplývá, že všechny použité kombinace SB kopolymerů a EP elastomerů mají pozitivní vliv na houževnatost směsí odpadních plastů, přestože dosažená hodnota α_s závisí na jejich struktuře.

Průmyslová využitelnost vynálezu

Způsob recyklace směsí odpadních plastů obsahujících minimálně 30% hmotnostních polyolefinů na termoplastický houževnatý materiál je určen pro průmyslové využití v oblasti :

1. materiálového recyklování směsných odpadů polyolefinických, styrenových a dalších druhů plastů na sekundární směsný materiál, případně přímo na sekundární výrobky
2. přípravy nových materiálů na bázi směsí polyolefinů a polystyrenu .

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob recyklace směsí odpadních plastů obsahujících minimálně 30% hmotnostních polyolefinů na termoplastický houževnatý materiál vyznačený tím, že polymerní složky směsí odpadních plastů jsou kompatibilizovány přidavkem 2% až 15% hmotnostních ethylen-propylenového kopolymeru (i), nebo blokového styren-butadienového kopolymeru (ii), nebo kombinace ethylen-propylenového kopolymeru (i) a styren-butadienového kopolymeru (ii) v libovolném hmotnostním poměru a 0,1% až 2,5% hmotnostních (iii) sekundárního aromatického aminu a následným zpracováním směsi v tavenině.
2. Způsob recyklace směsí odpadních plastů obsahujících minimálně 30% hmotnostních polyolefinů na termoplastický houževnatý materiál podle nároku 1 vyznačený tím, že ethylen-propylenovým kopolymerem (i) je kopolymer o střední molární hmotnosti $M_w = 40000 \text{ g/mol}$ až $M_w = 800000 \text{ g/mol}$, který obsahuje nejméně 15% a nejvýše 60% propylenu, blokovým styren-butadienovým kopolymerem (ii) je kopolymer o střední molární hmotnosti $M_w = 40000 \text{ g/mol}$ až $M_w = 300000 \text{ g/mol}$ obsahujícího nejméně 15% a nejvýše 60% styrenu o střední molární hmotnosti polystyrenových bloků nejméně $M_w = 6000 \text{ g/mol}$ a nejvýše $M_w = 60000 \text{ g/mol}$ a sekundární aromatický amin (iii) je vybrán ze skupiny skládající se z N,N'-diaryl-1,4 fenyldiaminu, N-alkyl-N'-aryl-1,4-fenyldiaminu a reakčního produktu difenylaminu a dimethylketonu.
3. Způsob kompatibilizace směsí odpadních plastů obsahujících minimálně 30% hmotnostních polyolefinů na termoplastický houževnatý materiál podle nároku 1 vyznačený tím, že kompatibilizace je prováděna zpracováním taveniny směsi v jednošnekovém nebo vícešnekovém vytlačovacím stroji, nebo v násadovém hnětiči.

Anotace

Název: Způsob recyklace směsí odpadních plastů na termoplastický houževnatý materiál

Řešení se týká způsobu recyklace směsí odpadních plastů obsahujících minimálně 30% hmotnostních polyolefinů na termoplastický houževnatý materiál založeného na tom, že polymerní složky směsí odpadních plastů jsou kompatibilizovány přidavkem 2% až 15% hmotnostních ethylen-propylenového kopolymeru, nebo blokového styren-butadienového kopolymeru, nebo kombinace ethylen-propylenového kopolymeru a styren-butadienového kopolymeru v libovolném hmotnostním poměru a 0,1% až 2,5% hmotnostních sekundárního aromatického aminu a následným zpracováním směsi v tavenině.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.